

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77593

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 25/14			C 3 0 B 25/14	
C 2 3 C 16/44			C 2 3 C 16/44	D
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
21/285			21/285	C
21/31			21/31	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-236247

(22) 出願日 平成7年(1995)9月14日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 谷本 智

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

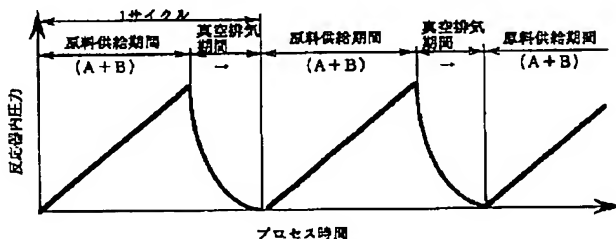
自動車株式会社内

(54) 【発明の名称】 化学的気相成長法及び化学的気相成長装置

(57) 【要約】

【目的】 微細な陥没部において被覆性よく所望の薄膜が形成できる化学的気相成長法を提供すること。

【構成】 化学的原料蒸気A, Bを反応器に輸送し、反応器内の基板もしくはその近傍で化学反応させ、該基板に薄膜を合成する化学的気相成長方法であって、常時昇圧させながら反応器に原料蒸気A, Bを導入する原料供給期間と、原料蒸気A, Bを導入停止し反応器内の残留ガスを排出する真空排気期間との対を一回含む1サイクルを繰り返し行うことによって、所望の膜を合成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 つまたは複数の化学的原料蒸気を、反応器に輸送し、反応器内の基板もしくはその近傍で化学反応させ、該基板に薄膜を合成する化学的気相成長法において、

常時昇圧させながら該反応器に該原料蒸気を導入する原料供給期間と、該原料蒸気を導入停止し反応器内の残留ガスを排出する真空排気期間との対を、一対または数対含む 1 サイクルを、繰り返し行うことによって、所望の膜を合成することを特徴とする化学的気相成長法。

【請求項 2】 前記 1 サイクル内で使用される蒸気原料が得ようとする所望の薄膜の構成元素を、少なくとも、全元素含有していることを特徴とする請求項 1 記載の化学的気相成長法。

【請求項 3】 前記原料供給期間における反応器内圧の昇圧速度が 0.1 Torr/sec 以上、20 Torr/sec 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の化学的気相成長法。

【請求項 4】 前記真空排気期間における反応器内圧の減圧速度が 20 Torr/sec 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 記載の化学的気相成長法。

【請求項 5】 原料蒸気を導入する 1 つ或は複数の蒸気導入口と、基板を支持するサセプタと、生成ガス及び原料蒸気を排出するための排気口と、該基板あるいはサセプタの加熱手段を備えた密閉型の反応器と、前記蒸気導入口に接続され、原料蒸気を発生し、間欠的に所定の昇圧速度で該反応器に導入する原料導入系と、生成ガス及び未反応の原料蒸気を該反応器から間欠的に、かつ、所定の昇圧速度以下の昇圧速度で、器外に排出させる排気系と、から成ることを特徴とする化学的気相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、微細な陥没構造において、被覆性の良好な薄膜を形成することができる新規な化学的気相成長（CVD）法、および、これを実現するための装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 CVD 法は、原料系で発生させた 1 つまたは複数の原料（化学）蒸気を、一定圧力に維持した反応器に輸送し、混合し、高温に保持された基板で化学反応させることによって薄膜を堆積する方法である。成膜メカニズムが化学的プロセスに由来しているので、熱酸化法のような高温を必要とせず、またスパッタリングや抵抗線加熱蒸着などの物理的蒸気成膜法（PVD）のような高真空状態も必要としない。したがって、大規模な成膜装置でも比較的安価に実現できる。すでに、金属膜、誘電体膜、半導体薄膜の形成手段として、産業の広い分野でこの成膜法が用いられている。

【0003】 PVD は付着確率の高い物理的蒸気を高真

2

空状態で供給して凝集させ、成膜する物理過程に基づいているので、蒸気の入射方法に対して影となるような部位には膜が付きにくい。一方、CVD は比較的付着確率の小さい化学的蒸気を低真空状態（あるいは常圧）で基板に供給しているため、蒸気の影部位への回り込みが良い。このため、CVD は一般的な傾向として、PVD に比べて、幾何学的な段差において格段に優れた被覆性を示す。

【0004】 段差被覆性の良し悪しが問題となるのは、陥没部のある基板に膜を形成させるような場合である。典型的で、重要な応用例は、半導体集積回路の製造技術に見られる。周知のように半導体集積回路（基板）は、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタ溝などの陥没部や、フィールド段差、配線段差、ゲート段差などの段差部などからなる微細な凹凸が小面積に密集している。半導体集積回路の製造工程において、これら微細な凹凸部に絶縁膜（ SiO_2 や Si_3N_4 ）、半導体膜（ポリ Si）、電極膜（不純物添加ポリ Si）などの各種 Si 系薄膜を被覆性良く成膜する技術は、なくてはならない基盤技術となっている。したがって、半導体集積回路の製造工程において、PVD より回り込みの良好な CVD が多様されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年の半導体集積回路の超集積化（＝大規模化と高密度化）の進展は目覚ましく、今日でも留まるところを知らない。例えば代表的な半導体集積回路 DRAM（随時書き込み読み出しメモリ）の記憶容量は 3 年毎に 4 倍の割合で増大し、かつパターン寸法はおおよそ 70% ずつ縮小されている。超集積化の進行はデバイスの性能向上や低価格化を促す反面、デバイス構造の縮小化と複雑化を招くので、全ての加工技術は常に変革を厳しく求められている。

【0006】 CVD も例外ではない。今日、CVD が集積回路の製造技術において達成することを強く求められているのは、Si 系外の材料膜を集積回路基板に形成することである。一例を挙げるならば、DRAM では複雑になり過ぎたメモリセルのキャパシタ構造を単純化するための方法として、従来の SiO_2 や Si_3N_4 に比べて誘電率 ϵ の高い誘導体膜 Ta_2O_5 （5 酸化タンタル）や BST（チタン酸バリウム・ストロンチウム）の採用が検討されている。あるいは、電気的書き込み消去可能な不揮発性メモリにおいては、書換え回数を飛躍的に向上させるために、強誘電体 PZT（ジルコンチタン酸鉛）薄膜を用いた全く新しい概念のセルが提案されている。しかしながら、これら非 Si 系の新材料を従来の CVD 法で形成しようとすると、Si 系膜で得られているような良好な段差被覆性が得られないという問題がある。

【0007】 この問題を具体的な例を挙げてもう少し詳しく説明すると、Si 基板に開孔した図 9 のような直径 1.8 μm 、アスペクト比（ここでは開孔部の直径と深さの

3

比と定義) 1 : 5 のホールに減圧CVDで100nm の薄膜を成膜する時、 SiH_4 (シラン) と NH_3 (アンモニア) を原料としてSi系の誘電体膜 Si_3N_4 膜を形成する場合には、 $\eta = 0.9$ 以上の段差被覆率が得られる。ここで段差被覆率 η はホール内部の最小膜厚を基板表面の膜厚で除した値である。ところが、同じホールに TaCl_5 と O_2 を用いて非Si系の誘電体膜 Ta_2O_5 を成膜すると、段差被覆率は $\eta = 0.20$ と相当低い値となってしまう。このような段差被覆率の低い値は Ta_2O_5 膜に限らず、非Si系の材料に広く認められるもので、新材料膜を半導体集積回路に導入する際の、ひいては、半導体集積回路の超集積化を一層進める上での大きな障害となっている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような従来のCVD法の抱える問題を解決することを目的としてなされたもので、この目的は、「反応器への原料の供給法を、少なくとも1つ原料を間欠的に供給するとともに、該原料の供給期間の前または後には全原料の供給を停止し、かつ、反応器の残留ガスを排気する真空排気期間を置く方式とする」とともに、該供給法を達成するために、「CVDの装置構造を、従来のCVD装置に間欠的原料供給手段と間欠的真空排気手段を付加する装置構造とする」ことにより達成できる。

【0009】すなわち、本発明の化学的気相成長法では、1つまたは複数の化学的原料蒸気を、反応器に輸送し、反応器内の基板もしくはその近傍で化学反応させ、該基板に薄膜を合成する化学的気相成長法において、常時昇圧させながら反応器に原料蒸気を導入する原料供給期間と、前記原料蒸気を導入停止し前記反応器内の残留ガスを排出する真空排気期間との対を、一対または数対含む1サイクルを、繰り返し行うことによって、所望の膜を合成することとした。なお、この化学的気相成長法は、前記1サイクル内で使用される蒸気原料が得ようとする所望の薄膜の構成元素を、少なくとも、全元素含有してもよいし、また、前記原料供給期間における反応器内圧の昇圧速度を、 0.1Toor/sec 以上、 20Toor/sec 以下としてもよいし、前記真空排気期間における反応器内圧の減圧速度を 20Toor/sec 以下としてもよい。

【0010】また、本発明の化学的気相成長装置では、原料蒸気を導入する1つあるいは複数の蒸気導入口と、基板を支持するサセプタと、生成ガス及び原料蒸気を排出するための排気口と、該基板あるいはサセプタの加熱手段を備えた密閉型の反応器と、前記蒸気導入口に接続され、原料蒸気を発生し、間欠的に所定の昇圧速度で前記反応器に導入する原料導入系と、生成ガス及び未反応の原料蒸気を前記反応器から間欠的に、かつ、所定の昇圧速度以下の昇圧速度で、器外に排出させる排気系と、から成る構成とした。

【0011】

【作用】本発明の作用を分かりやすく説明するために、

4

まず、従来のCVDが、陥没部などでなぜ段差被覆性が悪化するかについて、図9のホールの場合を例にして説明する。

【0012】従来のCVDは常圧CVDであれ、減圧CVDであれ、原料を反応器に供給すると同時に他方で反応器から排ガスや未反応原料を排気しながら、圧力を常に一定に保って成膜を行う。このような状況下では基板表面に飛来する原料のフラックス (=単位時間に所定の面積を通過する原料総量) は近似的に位置に関係なく一定と考えられるので、ホールの開孔部 S_A に入射するフラックスと、 S_A と同じ面積を有する基板平坦部 S_B に入射するフラックスは同じである。 S_B に到達したフラックスは全て S_B 表面のみの成膜に寄与し得る。しかし、開孔部 S_A に入射したフラックスはホールの全内面 (側面と底面) に分配されるので、ホール内部の単位表面積に到達する正味のフラックスは大幅に減少し、原料濃度が減少するのでホール内部の膜厚は、平坦部に比べて減少する。これが陥没部などで段差被覆性が悪化する第1の原因である。

【0013】第2の原因は原料の付着確率に係る。ここで付着確率とは、ある面積において、実際に膜になったフラックス部分を総フラックスで割った値である。Si系薄膜材料の主原料である SiH_4 や SiH_2Cl_2 (ジクロルシラン) 原料は付着確率が低く、非Si系材料の原料の付着確率は高い。付着確率が高くなるにつれて、原料が開孔付近で消費する (=膜になる) 率が増大し、ホールの深部に到達する原料フラックスが低下する傾向が急速に強くなる。原料フラックスの低下は膜厚の減少となつてただちに現れて来る。

【0014】段差被覆性を悪化させる第3の原因は、副産物として生成される排ガスの局所的な排気速度に係る。一般に生成物としてのガス発生が伴う化学反応において、生成ガスの滞留が生成効率を低下させることは良く知られている。入口が1つしかなく、かつ開口が狭く奥行が深い図9のようなホール内部は、成膜反応で生成した排ガスが局所的に滞留し易く、基板表面Bなどに比べるとその生成効率が低下する。これは、圧力一定下では、特に顕著である。

【0015】非Si系の薄膜の段差被覆性がSi系の薄膜の段差被覆性よりも劣るのは、おそらく、上記要因が相互に絡み合つての結果であると考えられる。

【0016】本発明は段差被覆性悪化要因を鋭意洗い出し、以上のように整理し、試行を何度も重ねた結果もたらされたものである。以下に、本発明の作用を説明する。

【0017】基本的に、本発明は上記3つの要因を同時に解除しようとする明解な技術思想に立脚している。厳密な原理は未だ解明の途上であるが、次のような原理に基づいていると考えられる。

【0018】上記第1の要因は一定圧力下で飛来するフ

5

ラックスは、面積が同じなら、何処でも一定であるという物理原則に縛られた結果、生まれた要因であった。この要因を解くために、本発明では成膜時に圧力を一定にせず、可変とした。すなわち、真空状態にある反応器に所定の圧力に達するまで原料蒸気を緩やかに導入するサイクルを繰り返し行うプロセスとした。真空中に原料蒸気を導入する時、反応器内部の全ての圧力差がゼロになるようにガスの流れが起こる。これは、図9に示すホールのような陥没部も例外ではなく、ホール内部の圧力が外部の圧力と同じになるように、ホールの容積に等しい過剰フラックスが間口から内部に流れ込む。すなわち、本発明においては、ホール内部には、平坦部Aに比べて遥かに大量の原料フラックスが流入できるから、従来のCVDとは異なって、ホール内部の膜厚の減少は大きく緩和される。さらに好ましいことには、ホールの深さがさらに深くなっても、ホールの容積も比例して増えるので、過剰フラックスも同時に増えて、本効果は自動的に保証される。

【0019】第2の要因もまた本発明によって緩和される。付着確率は、原料蒸気の吸着速度と、吸着した原料間の化学反応速度に強く支配されている。一般に吸着は、凝集と異なって、1分子層のみ可能であるから、吸着した原料分子（蒸気）が反応して固体に転じない限り、新しい吸着は起こらない。本発明においては、平坦部および陥没部において、原料を導入した直後、瞬時的に高濃度の原料フラックスが流入してくるので、固体化反応が追いつかない状態（いわゆる表面反応律速の状態）となる。この結果、吸着速度が減じ、従来のCVD法で成膜するより付着確率が相対的に下がる。このように、本発明においては、従来のCVDで付着確率の高かった材料でも扱えるのである。

【0020】また、本発明の成膜法は、原料蒸気の間欠供給前または後に反応器内の雰囲気真空排気をする工程を含んでいるから、この周期的真空排気の際に、図9のホールなどの微細な陥没部内部の雰囲気もまた同時に周期的に排気される。本発明の方法は、陥没部に排ガスが滞留して、局所的に成膜反応を阻害するという問題が起こらない。こうして、本発明の方法は、上記第3の要因も省くことができる。

【0021】本発明は、上記3要因をすべて緩和することによって、従来のCVD法の抱えていた問題点、すなわち微細な陥没部で良好な段差被覆性の非Si系の薄膜が実現できないという問題点を解決することができるのである。

【0022】

【実施例】以下、本発明のCVD方法及びこれを実現する装置について、実施例によって説明する。本発明は様々なCVD原料や膜の種類に関して適用可能であるから、ここでは一般性を持たせて説明を行うことにする。以下、各実施例の説明の前提として、所望の薄膜の成膜

6

には複数の原料A、B、C・・・が用いられるものとする。実施例の効果と実施例に基づいた具体的な成膜例は後の「具体例」の項で説明することにする。

【0023】（実施例1）図1は本発明CVD方法の第1の実施例（「成膜法の第1実施例」と称する。以下同様）を説明するための図である。この図は装置反応器内の圧力の変化をプロセス時間の関数として示している。A、Bは所望の薄膜を得るのに必要な原料蒸気である。本方法第1実施例は、1つの原料導入期間と1つの真空排気期間とからなる1サイクルが、繰り返されることによって進行する。

【0024】時間を追って説明すると、まず、原料導入期間では、十分に高真空になった反応器に成膜に使用する蒸気原料AとBが導入される。このとき、真空排気は、停止するか、あるいは、少なくとも蒸気原料の総流量よりも充分低い排気流量で行われている。時間とともに反応器内の圧力が上昇していく。原料蒸気の流量と排気流量が一定の場合（これは技術的に最も容易に達成できる）には、圧力上昇は図1のように直線的になる。圧力上昇を直線的にする必要は必ずしもないが、どのような場合であっても、反応器の瞬間圧力上昇速度PRが20 Torr/cycを越えないように、原料蒸気の流量と排気流量を制御するよう留意する必要がある。PRがこの値を越えると、反応器内で激しい乱流が起こり、反応器内の塵埃を巻き上げ、基板の成膜面を塵埃で汚染する危険がある。また圧力上昇速度があまりにも小さいと、1サイクルの時間が長くなり、次第に通常のCVD（PR=0 Torr/cyc）に近づいてきて、作用の項でも述べた効果が次第に失われて来る。このため、實際上、PR=0.1 Torr/cyc以上であることが必要であり、可能な限り高い値が望ましい。このPRに関する2つの留意点は、本実施例に限らず、後に説明するすべての実施例に共通して適用される。

【0025】反応器内の圧力が所定の圧力に達したところで（あるいは、原料導入期間が所定の時間に達したところで）、1つの原料導入期間が終わる。図1より明らかな通り、原料導入期間の最後に反応器の圧力は最大になる。

【0026】つづいて、真空排気期間に移ると、直ちにすべての原料の導入が停止され、生成ガスや残留する原料蒸気が反応器内から排出される。このとき、半導体基板のホールなどの微細な陥没部内も同様に排気される。排気速度ERは期間中、常に20 Torr/sec以下であることが望ましい。なぜなら、ERがこの値を越えると、反応器内で激しい乱流が起こり、反応器内に蓄積した塵埃を巻き上げ、基板の成膜面を塵埃で汚染する危険があるからである。反応器の圧力が原料導入期間の最大圧力の少なくとも1/100以下、望ましくは圧力が10mTorr以下に下がったら真空排気期間が終わる。

【0027】上のごとき1つの原料導入期間と1つの真

7

空排気期間とからなる 1 サイクルが終わると、基板上には数分子層未満の薄い膜が形成される。以下、同様なサイクルを繰り返すと、任意の厚みの薄膜が生成される。

【0028】(実施例 2) 図 2 は本発明 CVD 方法の第 2 の実施例(「成膜法の第 2 実施例」と称する。以下同様)を説明するための図である。この図は装置反応器内の圧力とプロセス時間の関係を示している。A、B は所望の薄膜を得るのに必要な原料蒸気である。本方法第 2 実施例では、2 つの原料導入期間と 2 つの真空排気期間とからなる 1 サイクルが、繰り返されることによって、成膜がデジタルに進行する。原料 A と B は交互に導入されるところが本方法第 2 実施例の特徴である。

【0029】まず、第 1 の原料導入期間がある。この期間では、十分に高真空になった反応器に成膜に使用する蒸気原料 A が導入される。このとき、真空排気は停止するか、あるいは、少なくとも蒸気原料の総流量よりも充分低い排気流量で行われている。時間とともに反応器内の圧力が上昇し、原料蒸気流量、排気流量とも一定の場合には、圧力上昇は直線的になる。圧力上昇を直線的にする必要は必ずしもないが、どのような場合であっても、反応器内の塵埃が巻き上がらないように、反応器の瞬間圧力上昇速度 P R が 20Torr/sec を超えないようにする。反応器内の圧力が所定の圧力に達したところ(あるいは、原料導入時間が所定の時間に達したところ)で、第 1 原料導入期間が終わる。

【0030】つづいて、第 1 真空排気期間に移ると、直ちに原料蒸気 A の導入が停止され、生成ガスや残留する原料蒸気が反応器内から排出される。このとき、ホールなどの微細な陥没部内も同様に排気される。反応器内の塵埃巻き上げを防ぐために、ここでも排気速度 E R は期間中、常に 20Torr/sec 以下であることが望ましい。反応器の圧力が原料導入期間の最大圧力の少なくとも 1/100 以下、望ましくは圧力が 10mTorr 以下に下がったら第 1 真空排気期間が終わる。

【0031】ここまでプロセスが進行したとき、基板の平坦面および陥没部表面では 2 つの状態が起こり得る。1 つは原料蒸気が未反応のまま(あるいは中間種となって)で 1 原子層未満吸着している状態である。もう 1 つは原料蒸気が分解し、薄い膜となって析出している状態である。実際にどちらの状態になるかは、反応系によって異なるが、後者が起こる系では、析出層の厚みが 1 原子層以上にならないように、第 1 原料供給期間において、A 原料供給量を抑制する必要がある。

【0032】第 1 真空排気期間が終わり、第 2 の原料供給期間にはいると、今度は蒸気原料 B が導入される。このとき、真空排気は、停止するか、あるいは、少なくとも蒸気原料の総流量よりも充分低い排気流量で行われている。時間とともに反応器内の圧力が上昇する。このとき反応器内の塵埃が巻き上がらないように、反応器の瞬間圧力上昇速度 P R が 20Torr/sec を超えないようにす

8

る。反応器内の圧力が所定の圧力に達したところ(あるいは、原料導入時間が所定の時間に達したところ)で、第 2 原料導入期間が終わる。

【0033】つづいて、第 2 真空排気期間に移ると、原料蒸気 B の導入が停止され、生成ガスや残留する原料蒸気が反応器内から排出される。このとき、ホールなどの微細な陥没部内も同様に排気される。反応器内の塵埃巻き上げを防ぐために、ここでも排気速度 E R は期間中、常に 20Torr/sec 以下であることが望ましい。反応器の圧力が原料導入期間の最大圧力の少なくとも 1/100 以下、望ましくは圧力が 10mTorr 以下に下がったら第 2 真空排気期間が終わる。

【0034】上のごとき 2 つの原料導入期間と 2 つの真空排気期間とからなる 1 サイクルが終わると、基板上には 1 分子層未満の薄い膜が形成される。以下、同様なサイクルを繰り返すと、任意の厚みの薄膜が生成される。

【0035】なお、B 原料が、熱分解によって単独で B 原料固有の析出物を形成する原料系を用いる場合には、第 2 原料供給期間および第 2 真空排気期間において、1 原子層以上の B 原料が基板表面に析出しないよう、B 原料供給量を抑制する必要がある。抑制する方法には、原料の供給濃度を下げる、最大到達圧力を下げる、あるいは、原料供給時間を短くする、などの方法がある。

【0036】以下、その他の方法の実施例を説明するが、説明を簡潔に行うために、ここで記号による表記を定義することにする。原料蒸気供給期間を蒸気の種類を括弧で挟んで「(A+B)」のように表記することにする。すなわち (A+B) は原料蒸気 A と B を反応器に同時に導入させて、20Torr/sec 以下の速度で圧力を上昇させ、所定の圧力あるいは所定の時間で原料供給を停止させ、終了する一連の工程からなる原料供給期間を表す。また、真空排気期間を簡単に「→」で表記することにする。この→は反応器内の残留ガスを 20Torr/sec 以下の速度で排気し、所定圧力あるいは所定の時間になったら排気を停止する一連の工程を意味する。

【0037】このような表記法を用いると、成膜方法の第 1 実施例(図 1)は、簡明に、「(A+B)→・・・」のように表すことができる。ここで「・・・」は繰り返しを意味する。同様に、成膜方法の第 2 実施例(図 2)も簡単に、「(A)→(B)→・・・」と表すことができる。

【0038】以下に原料蒸気を 3 種類以上使用する場合の本発明成膜法の実施例を、この新しい表記法を用いて説明することにする。

【0039】(実施例 3) 本発明 CVD 方法の第 3 の実施例は 3 種類の原料から薄膜が生成される場合に適用される。上記表記法で表すと、

(A)→(B+C)→・・・

である。成膜の 1 サイクルは A 原料を単独で供給し排気する工程と、B 原料と C 原料を同時に供給し排気する工

10

20

30

40

50

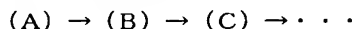
程とからなる。

【0040】（実施例4）本発明CVD方法の第4の実施例も3種類の原料から薄膜が生成される場合に適用される。上記表記法で表すと、



である。成膜の1サイクルはA原料とC原料を供給し排気する工程と、B原料とC原料を同時に供給し排気する工程とからなる。

【0041】（実施例5）本発明CVD方法の第5の実施例も3種類の原料から薄膜が生成される場合に適用される。上記表記法で表すと、



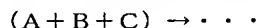
である。成膜の1サイクルはA原料を単独で供給し排気する工程と、B原料を単独で供給し排気する工程と、C原料を単独で供給し排気する工程とからなる。

【0042】（実施例6）本発明CVD方法の第6の実施例も3種類の原料から薄膜が生成される場合に適用される。上記表記法で表すと、



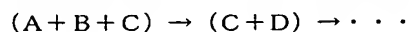
である。成膜の1サイクルはA原料を単独で供給し排気する工程と、C原料を単独で供給し排気する工程と、B原料を単独で供給し排気する工程と、再びC原料を単独で供給し排気する工程とからなる。

【0043】（実施例7）本発明CVD方法の第7の実施例も3種類の原料から薄膜が生成される場合に適用される。上記表記法で表すと、



である。成膜の1サイクルは単純で、A原料とB原料とC原料を同時に供給し排気する工程からなる。

【0044】（実施例8）以上、説明した2種または3種の原料蒸気を用いる各実施例から解るように、本発明成膜法は何れも、原料供給期間と続く真空排気期間の対を複数組み合わせた1サイクル（周期）を有する周期的な成膜法であり、かつ、原料供給期間に圧力を一定とせず、常に穏やかに昇圧させながら供給するところに特徴がある。原料供給法には1種類の原料を単独に供給する場合と2種類以上の原料を同時に供給する場合とがあるが、どちらにするかは成膜反応系に応じて勘案され、適宜選択される。重要なことは、1サイクルを終了した時点で、所望の薄膜を形成するのに必要な全原料種が漏れなく供給されているかである。これら原則が守られている限り、本発明のCVD方法は4種類以上の成膜反応系でも可能である。たとえば、成膜法第8実施例として、



などがある。しかし、これはあくまで一例であって、この他の考える全ての組合せパターンが原理的に可能である。

【0045】（実施例9）つぎに、本発明CVD装置の実施例を説明する。図3は本発明装置の第1実施例であり、その構成を模式的に示している。10はコールド

ウォール型の反応器である。この反応器10の内部には、基板11を支持し所定の温度Tgに保持するサセプタ12がある。このほかに、反応器10は成膜に使用する1つあるいは複数の原料蒸気（A、B、C・・・）を導く蒸気導入口13a、13b、13c・・・と、生成ガスや未反応の反応蒸気を器外に排出するための排気口14、器内の圧力を計測する圧力計15を備えている。

【0046】16a、16b、16c・・・は前記複数の原料蒸気を所定の濃度、流量で発生させることができる原料蒸気発生器であり、ステンレス製のパイプで、反応器入口バルブ17a、17b、17c・・・を介して先の原料蒸気導入口の13a、13b、13c・・・と、反応器バイパスバルブ18a、18b、18c・・・を介して第1の真空排気装置19とに接続されている。

【0047】一方、反応器10の排気口14は、並列に配設された一対の排気主バルブ20と排気副バルブ21を介し、ステンレス製のパイプで第2の真空排気装置22に結ばれている。排気副バルブ21は排気主バルブ20より開孔径が十分小さく設計されており、その排気速度ERは常に20Torr/sec以下になるように工夫されている。一対の排気主バルブ20と副バルブ21を用いる替わりに、1つの排気速度調節機能付バルブを用いてもよい。この場合、排気速度は20Torr/sec以下の値になるよう設計されているものとする。第1の真空排気装置19及び第2の真空排気装置22から排出されたガス等は除害装置（図示せず）で純化された後、大気に散出される。

【0048】23は前記反応器入口バルブ17a、17b、17c・・・と反応器バイパスバルブ18a、18b、18c・・・、排気主バルブ20、排気副バルブ21の開閉時期をプログラムによって精密に制御するバルブ制御装置である。このバルブ制御装置23は、圧力計15の計測した圧力値Pを読み取り、判断し、バルブ制御に反映させる機能を有している場合もある。

【0049】CVD装置の全体構成を述べたところで、ここで、前述の原料蒸気発生器16a、16b、16c・・・をもう少し詳しく説明する。成膜に使用する原料は元々ガスの場合と、液体や固体を気化させ蒸気にする場合とがある。図4はガス状原料（プロパンのように常温でボンベ内で容易に気化できる液体材料もこの範疇に入れる）の場合の原料蒸気発生器16a、16b、16c・・・の一例を示している。24はガス原料を充填した原料ボンベ、25は原料ボンベ24の出口圧力を一定にする圧力調整器、26は質量流量調節器である。原料ボンベ24の原料ガスは圧力調整器25で圧力を調整された後、質量流量調節器26で所定の流量に調節されて反応器10または第1の真空排気装置19に輸送される。図4のガス状原料蒸気発生器における重要な成膜パラメータは原料ボンベ24に充填された原料ガスの、

希釈率（＝純ガス／（純ガス＋希釈ガス））と、質量流量F、である。

【0050】図5は原料が液体及び固体の場合の原料蒸気発生器16a, 16b, 16c・・・の一例を示している。27はArやHe、N₂などの不活性なキャリアガスを充填したボンベ、28はボンベ27の出口圧力を一定にする圧力調整器、29は質量流量調節器、30は温度調節機能を有する原料容器である。原料容器30には予め充填口31から使用する原料が充填されている。ボンベ27のキャリアガスは圧力調整器28で圧力調整された後、質量流量調節器29で所定の流量に調節されてキャリアガス導入口32から原料容器30に入り、原料容器30内に滞留する原料蒸気を取り込み、原料蒸気導出口33から出る。この後、原料蒸気及びキャリアガスは反応器10または第1の真空排気装置19に輸送される。図5の原料蒸気発生器16a, 16b, 16c・・・における重要な成膜パラメータは、キャリアガスの質量流量Sと原料容器温度T_sである。

【0051】図中に示していないが、液体及び固体の場合の原料蒸気発生器16a, 16b, 16c・・・と反応器10を結ぶパイプには温度調節機能が付設されており、成膜中は少なくとも前記原料容器30の設定温度より高い温度に維持されているものとする。これは気化された原料蒸気がパイプ内で凝集するのを防ぐためである。また、反応器30には、基板11を器外に取り出すことを目的として、内圧を大気圧にするための不活性ガス導入機構が設けられているものとする（これも図中に示さず）。

【0052】（実施例10）次に、本発明CVD装置のその他の実施例を説明する。図6は本発明装置の第2実施例である。40はホットウォール型の反応器で、密封式の石英管41と、石英管41を取り囲み所定の温度T_gで加熱する円筒形の電気炉42からなっている。成膜中、石英管内部41には、基板11を支持するサセプタ（あるいはボート）42が置かれる。41の一端には成膜に使用する1つあるいは複数の原料蒸気（A, B, C・・・）を導く蒸気導入口13a, 13b, 13c・・・が、もう一方の端には生成ガスや未反応の反応蒸気を器外に排出するための排気口14と管内の圧力を計測する圧力計15が備えられている。本発明装置の第2実施例のその他の部分は、構成、機能とも前記装置の第1実施例と全く同じ（同じ符号を付している）であり、説明を省く。

【0053】以上、本発明装置の第1及び第2実施例の構成を終えたところで、つぎに両装置の実施例の動作と一緒に説明する。図4と図6の構成を見て明白なところ、両装置の実施例は反応器の基板加熱方法に僅かな差異があるのみで、構造は本質的に同じであるから、装置の第1実施例を用いて動作を説明すれば十分である。

【0054】本発明装置の両実施例は前述の本発明成膜

法の実施例1～実施例7を全て実現することができる。しかし、ここで全成膜法の実施例の動作が可能であることを説明することをしない。なんとならば、前にも述べたように、本発明成膜法は何れも、穏やかに昇圧させながら供給する原料供給期間とこれに続く真空排気期間の対を複数組合せた周期的成膜法であり、原料供給法は基本的に、1種類の原料を単独で供給する場合と2種類以上の原料を同時に供給する場合としか存在しないからである。A蒸気を単独で供給する原料供給期間とB蒸気とC蒸気を同時に供給する原料供給期間を両有する本発明成膜法の第3の実施例を、本発明装置の両実施例が実現できることを説明すれば、十分であろう。

【0055】すでに説明したように、成膜法の第3実施例の1サイクルは4工程からなっていて、簡略表記法で次のように表される。（A）→（B＋C）→。以下、この4工程が本発明成膜装置の第1実施例で如何に実現されるかを、順次説明することにするが、その前提として、基板11は、すでに所定の温度T_gに維持された高真空状態の反応器11内に置かれている（スタンバイ状態にある）ものとする。また、成膜開始直前には、排気主バルブ20と排気副バルブ21は閉、原料の反応器入口バルブ17a, 17b, 17c・・・はすべて閉、バイパスバルブ18a, 18b, 18c・・・はすべて開であり、原料蒸気発生器16a, 16b, 16c・・・で発生した原料蒸気はすべて対応するバイパスバルブ18a, 18b, 18c・・・を経由してそれぞれ所定の質量流量F、で第1の真空排気装置19から排出されているものとする。

【0056】（A）、すなわち、反応器10内の圧力を穏やかに昇圧させながらA原料蒸気を導入する工程（＝原料第1供給期間）は、バイパスバルブ18aを閉じ、反応器入口バルブ17aを開けることにより達成できる。この時、A原料蒸気は蒸気導入口13aから密封状態にある反応器10に導入され、反応器10の圧力は反応器10の容積とA原料蒸気（またはキャリアガス）の質量流量で定まる所定の昇圧速度（一定）で上昇し続ける。所定の時間t_{s1}を経過したところで、反応器入口バルブ17aを閉じ、バイパスバルブ18aを開け、

（A）が終わる。と同時に、間を置かず第1真空排気期間に移る。

【0057】まず、排気副バルブ21を開け、反応器10内に滞留する生成ガスや未反応のA原料蒸気を緩やかな排気速度で器外に排出し、器内の圧力が十分下がったところで、今度は、排気主バルブ20を開け、残留するガス等を強く排気する。21を開け、間を置いて排気主バルブ20を開けるこの2段階排気操作は、反応器10内の塵埃が巻立つのを防ぐための工夫である。所定の時間t_{v1}を経過したところで、排気主バルブ20と排気副バルブ21を閉じ、第1真空排気期間‘→’が終わる。

【0058】次の原料第2供給期間（B＋C）は、バイ

パスバルブ 18b, 18c を閉じ、反応器入口バルブ 17b, 17c を開けることにより達成できる。この時、B 原料蒸気と C 原料蒸気はそれぞれ蒸気導入口 13b, 13c から密封状態にある反応器 10 に同時に導入され、反応器 10 の圧力は反応器 10 の容積と、B 原料蒸気（またはキャリアガス）と C 原料蒸気（またはキャリアガス）の質量流量の和で定まる所定の昇圧速度（一定）で上昇し続ける。所定の時間 t_{s2} を経過したところで、反応器入口バルブ 17b, 17c を閉じ、バイパスバルブ 18b, 18c を開け、(B+C) が終わる。こ

こでも、間を置かず第 2 真空排気期間 '→' に移る。
【0059】第 2 真空排気期間 '→' の操作は第 1 真空排気期間同様である。すなわち、排気副バルブ 21 を開け、器内の圧力が十分下がったところで、排気主バルブ 20 を開け、残留するガス等を強く排気する。所定の時間 t_{v2} を経過したところで、排気主バルブ 20 と排気副バルブ 21 を閉じ、第 1 真空排気期間 '→' が終わる。こうして本発明成膜法の第 3 実施例の 1 サイクルが終了する。

【0060】基板 11 上に希望の厚みの薄膜を得るには、上述のサイクルを適宜繰り返せばよい。膜が所望の膜厚になったら、サセプタ（または電気炉）の温度を下げ、反応器 10 に不活性ガスを導入して大気圧にして、基板 11 を反応器 10 から取り出す。

【0061】以上、本発明成膜方法ならびに成膜装置の実施例を説明し終えたところで、本実施例の効果を示す。できるだけ具体的に示すために、図 9 に示した構造のホールに、本発明 CVD 法と従来の CVD 法とで様々な膜を約 100nm 成膜し、できた膜の段差被覆率 η （前に定義済み）を評価し、比較する。従来法による成膜は、段差被覆性がよいとされている減圧 CVD 法とし、本発明による方法と同じ原料、反応器を用いて、代表的な条件で成膜している。

【0062】1) 成膜の具体例 1

本例は本発明成膜装置の第 1 実施例（図 3）と成膜方法の第 1 実施例（図 1、(A+B) → ...）を用いて TiO₂ 膜を成膜する例である。原料は TiCl₄ (= A 原料蒸気、常温液体) と O₂ (= B 原料蒸気、希釈率 0%) である。TiCl₄ は、温度 $T_s = -10^\circ\text{C}$ に保持されたステンレス製原料容器に納められている。キャリアガスは純度 99.999% の Ar ガス、その質量流量は $F_A = 200\text{cc/min}$ 、 $F_B = 100\text{cc/min}$ である。原料供給期間の長さは $t_{s1} = 10\text{sec}$ 、真空排気期間の長さ $t_{v1} = 5\text{sec}$ である。成膜温度（サセプタ温度） $T_g = 450^\circ\text{C}$ 、反応器の容積は約 5 リットルであった。この条件で成膜を行うと 1 サイクルで平均 $GR = 0.2\text{nm/cyc}$ の厚みの TiO₂ 膜が析出する。

【0063】一方、比較のため実施した従来 CVD 法による条件は、TiCl₄ のキャリアガス質量流量 $F_A = 200\text{cc/min}$ 、容器温度 $T_{so} = -10^\circ\text{C}$ 、O₂ の質量流量 $F_B =$

100cc/min、成膜温度 $T_g = 450^\circ\text{C}$ 、成膜圧力 $P = 2\text{ Torr}$ であった。

【0064】以上の本発明ならびに従来の CVD 条件は図 7 にまとめられている。

【0065】従来法と本発明方法とで TiO₂ の成膜を行ったところ、従来法ではホールの開口から底に向かって激しく、膜厚が減少する傾向が認められた。基板の平坦部 S_B が 100nm の膜厚の時、ホール底の膜厚はおよそ 15nm であり、冒頭の定義によれば、この場合の段差被覆率は $\eta = 0.15$ である。これに対して、本発明の方法で成膜した TiO₂ 膜は、やはり、開口から底に向かって膜厚が減少する傾向はあるものの、勾配ははるかに穏やかであり、 $\eta = 0.85$ であった。

【0066】以上の実験結果から、本発明 CVD 法が従来 CVD 法に比べて、微細なホールなどの陥没構造において、優れた段差被覆性を大幅に改善できることが示された。

【0067】2) 成膜の具体例 2

本例は、Si 集積回路において、Al 配線と Si 基板（あるいはポリシリコン膜）とのコンタクト界面のバリア膜として用いられている TiN 膜を合成する例である。これら界面は、通常、PSG（リンシリケートガラス）膜に設けられたコンタクトホールやビアホールなどの微細な陥没部の底部に位置するので、段差被覆性を確保するのが重要な課題である。

【0068】原料は A 原料蒸気が TiCl₄ (Ar キャリア) と B 原料蒸気が NH₃ ガスである。成膜には成膜装置の第 1 実施例（図 3）と成膜法の第 2 実施例（(A) → (B) → ...）が適用された。試験に用いた本発明 CVD 及び従来 CVD の成膜条件は図 7 のとおりである。なお、前記成膜の具体例で定義済みとなった成膜の各パラメータは、本具体例を含む以下の具体例では説明を略する。

【0069】本発明具体例では、およそ $GR = 0.3\text{nm/cyc}$ の推進速度が得られる。段差被覆率 $\eta = 0.89$ と良好な値を出している。TiCl₄ + NH₃ 原料系を用いて従来の CVD 法で成膜を行うと、段差被覆率 $\eta = 0.15$ と悪いばかりでなく、気相において両原料が強く反応し、微粉末状の中間生成物が発生するため、平滑な膜を得ることが困難であった。しかし、本成膜法の実施例では、TiCl₄ と NH₃ が交互に導入されるので気相で混じり合うことがないので、このような問題は起こらず、良質な膜が形成できる。

【0070】3) 成膜の具体例 3

本例は、成膜装置の第 1 実施例（図 3）と成膜法の第 1 実施例（図 1）を組合せて PbO 膜を形成する例である。A 原料蒸気は Ar ガス輸送された 4 エチル鉛 Pb(C₂H₅)₄（常温液体）と B 原料蒸気は O₂ である。成膜条件は図 7 のとおりである。本発明 CVD 法では、この条件で $GR = \text{約} 0.41\text{nm/cyc}$ の成長速度が得られる。段差被覆率

は、本発明CVD法で $\eta=0.85$ 、従来CVD法で $\eta=0.45$ であった。本発明の優越性は本具体例の場合も明らかである。

【0071】4) 成膜の具体例4

本例はLSIのキャパシタ材料として近年開発が進んでいるTa₂O₅膜を形成する例である。原料はA原料蒸気がTa(OC₂H₅)₅ (常温で液体、Ar キャリア輸送) とB原料蒸気がO₂ である。本発明CVD法において、成膜にはホットウォール型成膜装置の第2実施例(図6)と成膜法の第1実施例((A+B)→...)を適用した。反応器の石英管の直径は100mm、全長は1500mmであった。試験に用いた本発明CVD及び従来CVD条件は図8のとおりである。本発明具体例では、およそGR=0.8nm/cycの推進速度が得られる。

【0072】段差被覆率は、本発明CVD法で $\eta=0.92$ 、従来CVD法で $\eta=0.82$ であった。本発明の優越性は本具体例の場合も明らかである。なお、段差被覆性の高いTa₂O₅膜(η は若干異なるが)は、本発明装置の第1実施例を用いても、また、本発明成膜法の第2実施例を用いても得られることを確認している。

【0073】5) 成膜の具体例5

本例は強誘電体PbTiO₃(チタン酸鉛)膜を成膜装置の第1実施例(図2)と成膜法の第4実施例((A+C)→(B+C)→...)を用いて合成する例である。A原料蒸気=Ti(i-OC₃H₇)₄(チタンテトライソプロポキシド、常温液体、Ar キャリア輸送)、B原料蒸気=Pb(C₂H₅)₄(Ar キャリア輸送)、C原料蒸気=O₂ である。本発明CVD法と従来CVD法の成膜条件は図8のとおりである。平均の成長速度GR=0.42/cycが得られた。

【0074】段差被覆率は、本発明CVD法で $\eta=0.85$ 、従来CVD法で $\eta=0.42$ であった。従来CVD法に比べて、段差被覆性における本発明の優位性は高い。なお、本発明成膜法の第6実施例あるいは第7実施例を用いても、従来に比べ格段に段差被覆性の高い膜が得られることを確認している。

【0075】6) 成膜の具体例6

本例は強誘電体Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃(チタンジルコン酸鉛:通称PZT)膜を成膜装置の第1実施例(図3)と成膜法の第7実施例((A+D)→(B+C+D)→...)を用いて合成する例である。A原料蒸気=Ti(i-OC₃H₇)₄、B原料蒸気=Zr(t-OC₄H₉)₄(ジルコンテトラターシャリプロポキシド、常温液体、Ar キャリア輸送)、C原料蒸気=Pb(C₂H₅)₄(Ar キャリア輸送)、D原料蒸気=O₂ である。本発明CVD法と従来CVD法の成膜条件は図8のとおりである。なお、図7中、添字A、B、C、Dを有するパラメータは、A原料、B原料、C原料、D原料に関するもの、添字1、2は第1、第2の原料供給期間(あるいは真空排気期間)のパラメータであることを位置する。平均の成長速度GR=0.42

/cycが得られた。

【0076】段差被覆率は、本発明CVD法で $\eta=0.84$ 、従来CVD法で $\eta=0.42$ であった。従来CVD法に比べて、段差被覆性における本発明の優位性は明白である。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の化学的気相成長法によれば、化学的気相成長法の成膜方式を、常時昇圧させながら反応器に原料蒸気を導入する原料供給期間と、該原料蒸気を導入停止し反応器内の残留ガスを排出する真空排気期間との対を、一対あるいは数対含む1サイクルを、繰り返し行う方式とすることによって、付着確率の高い原料蒸気を用いなければならないような場合であっても、微細な陥没部において被覆性よく所望の薄膜が形成できるという効果が得られる。

【0078】さらに、複数の原料蒸気を使用する合成反応系において、本発明成膜方法は、単なる特定の原料種を時間的に分離して供給したり、意図的に混合して供給する柔軟性を有していることから、特定原料種間の気相反応を禁止した成膜、特定原料種間の気相反応を許容した成膜という従来のCVD法では実現できなかった条件での成膜が可能となる。の利点を活かした典型的な例は、上述の具体例2に見られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる成膜法の第1実施例を示す図である。

【図2】本発明にかかる成膜法の第2実施例を示す図である。

【図3】本発明にかかる成膜装置の第1実施例を示す全体図である。

【図4】成膜装置の第1実施例の原料蒸気発生器の一例を示す構成図である。

【図5】成膜装置の第1実施例の原料蒸気発生器の他の例を示す構成図である。

【図6】本発明にかかる成膜装置の第2実施例を示す全体図である。

【図7】具体例1~3の説明で用いられた本発明実施例と従来例の成膜条件を示す図である。

【図8】具体例4~6の説明で用いられた本発明実施例と従来例の成膜条件を示す図である。

【図9】微細な陥没部を有する基板の一例を示す要部断面図である。

【符号の説明】

10、40 反応器

11 基板

12、42 サセプタ

13a~13c... 蒸気導入口

14 排気口

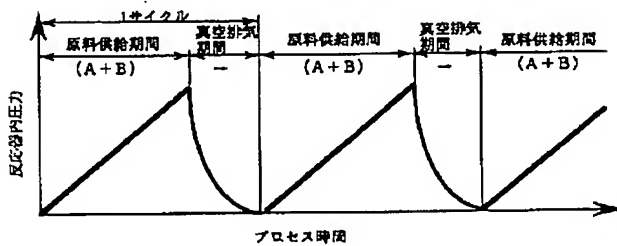
15 圧力計

16a~16c... 原料蒸気発生器

17

- 17a~17c・・・反応器入口バルブ
 18a~18c・・・バイパスバルブ
 19 第1真空排気装置
 20 排気主バルブ
 21 排気副バルブ
 22 第2真空排気装置
 23 バルブ制御装置
 24 原料ポンペ
 25, 28 圧力調節器
 23, 29 質量流量調節器
 27 キャリアガスポンペ

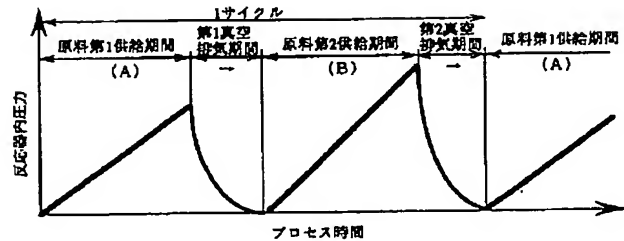
【図1】



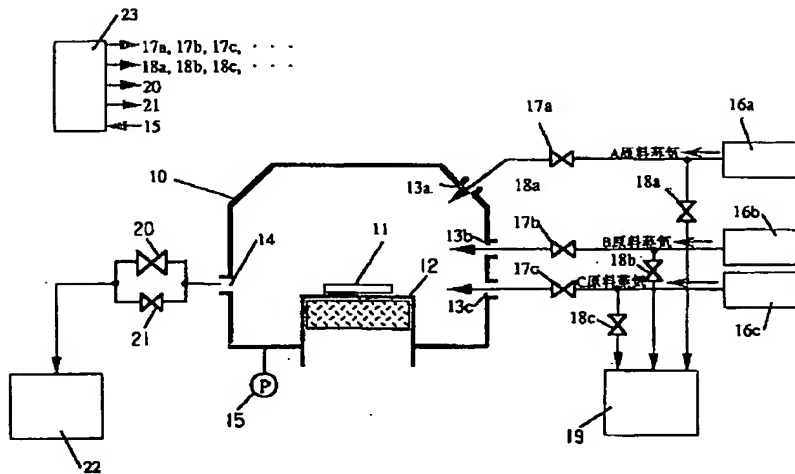
18

- 30 原料容器
 31 充填口
 32 キャリアガス導入口
 33 原料ガス導出口
 41 石英管
 T_s 原料容器温度
 F 原料ガスまたはキャリアガスの質量流量
 T_g 成膜温度
 t_s 原料供給期間長さ
 10 t_v 真空排気期間長さ

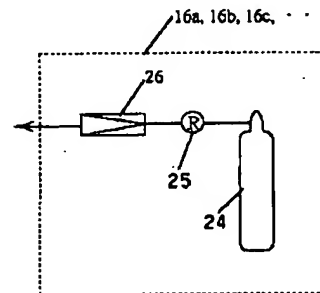
【図2】



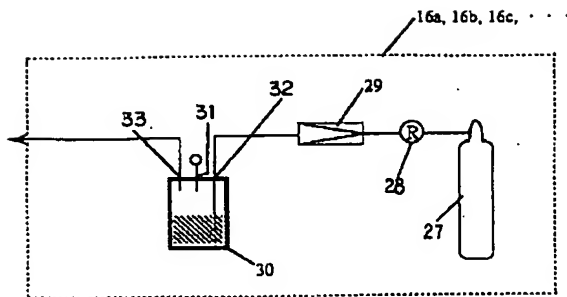
【図3】



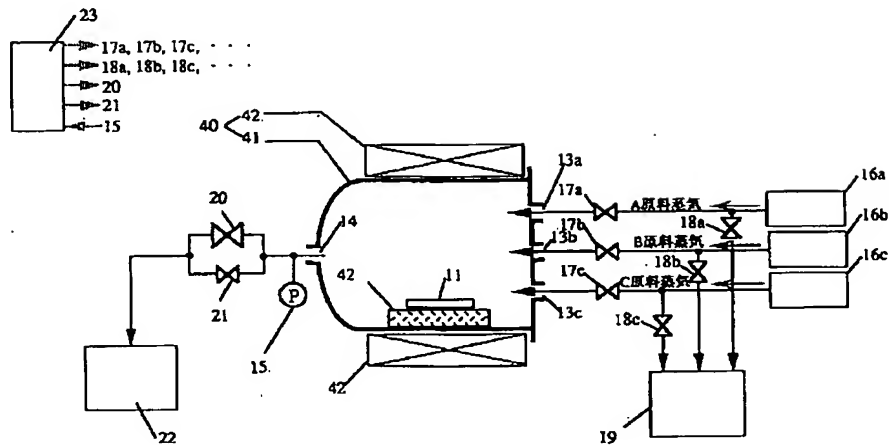
【図4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

具体例 1～6に用いられた成膜条件

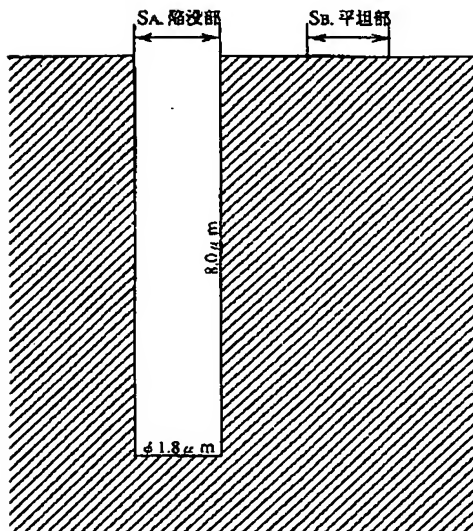
薄膜 (具体例) 条件	1. TiO ₂		2. TiN		3. PbO	
	本発明	従来例	本発明	従来例	本発明	従来例
成膜装置	第1実施例	減圧CVD	第1実施例	減圧CVD	第1実施例	減圧CVD
成膜法	第1実施例	減圧CVD	第2実施例	減圧CVD	第1実施例	減圧CVD
A原料蒸気	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄	Pb(H ₂ H ₅) ₄	Pb(H ₂ H ₅) ₄
B原料蒸気	O ₂	O ₂	NH ₃ (20%希釈)	NH ₃ (20%希釈)	O ₂ +O ₃ (5%)	O ₂ +O ₃ (5%)
C原料蒸気	-	-	-	-	-	-
D原料蒸気	-	-	-	-	-	-
T _{1A} [°C]	-10	-10	-10	-10	5	5
T _{1B} [°C]	常温	常温	常温	常温	常温	常温
T _{1C} [°C]	-	-	-	-	-	-
T _{1D} [°C]	-	-	-	-	-	-
F _A [sccm]	200 (Ar)	200 (Ar)	200 (Ar)	200 (Ar)	100 (Ar)	100 (Ar)
F _B [sccm]	100	100	200	200	100	100
F _C [sccm]	-	-	-	-	-	-
F _D [sccm]	-	-	-	-	-	-
T ₂ [°C]	450	450	520	520	550	550
P [Torr](従来例)	-	2	-	5	-	2
t ₁ [sec]	10	-	10	-	10	10
t ₁ [sec]	5	-	5	-	5	5
t ₂ [sec]	-	-	7	-	-	-
t ₂ [sec]	-	-	5	-	-	-

【図 8】

具体例 1～6に用いられた成膜条件

薄膜 (具体例) 条件	4. Ta ₂ O ₅		5. PbTiO ₃		6. PZT	
	本発明	従来例	本発明	従来例	本発明	従来例
成膜装置	第1実施例	減圧CVD	第1実施例	減圧CVD	第1実施例	減圧CVD
成膜法	第1実施例	減圧CVD	第4実施例	減圧CVD	第7実施例	減圧CVD
A原料蒸気	Ta(OC ₂ H ₅) ₅	Ta(OC ₂ H ₅) ₅	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Ti(OC ₂ H ₅) ₄
B原料蒸気	O ₂	O ₂	Pb(H ₂ H ₅) ₄	Pb(H ₂ H ₅) ₄	Zr(i-OC ₄ H ₉) ₄	Zr(i-OC ₄ H ₉) ₄
C原料蒸気	-	-	O ₂	O ₂	Pb(H ₂ H ₅) ₄	Pb(H ₂ H ₅) ₄
D原料蒸気	-	-	-	-	O ₂	O ₂
T _{hA} [°C]	120	120	30	30	30	30
T _{hB} [°C]	常温	常温	5	5	25	25
T _{hC} [°C]	-	-	常温	常温	5	5
T _{hD} [°C]	-	-	-	-	常温	常温
F _A [sccm]	100 (Ar)	100 (Ar)	100 (Ar)	100 (Ar)	50 (Ar)	50 (Ar)
F _B [sccm]	200	200	100 (Ar)	100 (Ar)	50 (Ar)	50 (Ar)
F _C [sccm]	-	-	100	100	100 (Ar)	100 (Ar)
F _D [sccm]	-	-	-	-	-	-
T _F [°C]	420	420	550	550	550	550
P [Torr](従来例)	-	7	-	4	-	4
t _{a1} [sec]	10	-	10	-	10	-
t _{a2} [sec]	5	-	5	-	5	-
t _{b2} [sec]	-	-	10	-	10	-
t _{v2} [sec]	-	-	5	-	5	-

【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 L 21/316

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 21/316

技術表示箇所

X